

W 2080-02

**PRODUCTION OF MICROPOROUS POLYOLEFIN FILM**

**Patent number:** JP7053760  
**Publication date:** 1995-02-28  
**Inventor:** TAKITA KOTARO; KONO KOICHI  
**Applicant:** TONEN SEKIYUKAGAKU KK  
**Classification:**  
**- international:** C08J9/00; C08J9/14; C08J9/00; (IPC1-7): C08J9/14; C08L23/02  
**- european:**  
**Application number:** JP19930222282 19930813  
**Priority number(s):** JP19930222282 19930813

Report a data error here

**Abstract of JP7053760**

**PURPOSE:** To produce a microporous polyolefin film having a suitable cell size at a high efficiency and a low cost by forming a gel sheet of a polyolefin soln. contg. an ultrahigh-molecular weight component, thermally stretching the sheet, and removing the remaining solvent. **CONSTITUTION:** A homogeneous polyolefin soln. is obtd. by feeding a crystalline polyolefin homopolymer, two-stage polymer, or copolymer contg. at least 1wt% component having a mol.wt. of  $7 \times 10^5$  or higher and a mol.wt. distribution of 5-300 or their blend, if necessary, together with additives such as an antioxidant, to an extruder, melting the polymer, feeding a good solvent through a later feed port in a wt. ratio of the polymer to the solvent of (10:90) to (80:20), and kneading them. The soln. is extruded at 140-250 deg.C into a sheet and cooled to give a gel sheet, which is heated, biaxially stretched, washed with an easily volatile solvent to remove the good solvent to the amt. of the residual solvent of 1wt.% or lower, dried, and thermally set at a temp. in the range from the crystal dispersion temp. to the m.p., thus giving a microporous film having voids of 35-95%, a mean open cell size of 0.001-0.5  $\mu\text{m}$ , and a tensile strength of 500g/cm<sup>2</sup> or higher.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3347835号

(P3347835)

(45) 発行日 平成14年11月20日 (2002. 11. 20)

(24) 登録日 平成14年 9 月 6 日 (2002. 9. 6)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 8 J 9/00

C E S

C 0 8 J 9/00

C E S A

// C 0 8 L 23: 04

C 0 8 L 23: 04

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-222282

(22) 出願日 平成 5 年 8 月 13 日 (1993. 8. 13)

(65) 公開番号 特開平7-53760

(43) 公開日 平成 7 年 2 月 28 日 (1995. 2. 28)

審査請求日 平成12年 1 月 24 日 (2000. 1. 24)

(73) 特許権者 000221627

東燃化学株式会社

東京都港区海岸一丁目16番1号

(72) 発明者 滝田 耕太郎

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号

東燃化学株式会社 技術開発センター内

(72) 発明者 河野 公一

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号

東燃化学株式会社 技術開発センター内

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

審査官 内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 重量平均分子量  $7 \times 10^4$  以上の成分を1重量%以上含有するポリオレフィンを押出機中で溶融し、

(b) 溶融状態の前記ポリオレフィン10~80重量%に対して、前記溶融状態で液状の溶媒（前記ポリオレフィンに対する良溶媒）90~20重量%を前記押出機の途中から供給して溶融混練し、

(c) 得られた均一なポリオレフィン溶液をダイからシート状に押し出し、冷却してゲル状シートを形成し、

(d) 前記ゲル状シートを加熱延伸し、

(e) しかる後残存する前記溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の方法で製造されたポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セパレーター。

2

【請求項3】 請求項1に記載の方法で製造されたポリオレフィン微多孔膜を用いたフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオレフィンからなる微多孔膜を製造する方法に関し、特に適度な大きさの孔径を有するポリオレフィン微多孔膜を効率的に製造する方法に関する。

【0002】

10 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。

【0003】 従来、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば異種ポリマー等の微粉体からなる孔形

成剤をポリオレフィンに混合してマイクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でマイクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がマイクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化する延伸法などが用いられている。しかし、延伸による薄膜化及び高強度化には限界があった。

【0004】最近、高強度及び高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これによる高強度の微多孔膜の製造が種々提案された。例えば特開昭58-5228号は、超高分子量ポリオレフィンを不揮発性溶媒に溶解し、この溶液から繊維またはフィルムなどのゲルを成形し、この溶媒を含むゲルを揮発性溶剤で抽出処理した後、加熱延伸する方法を開示している。しかしながら、不揮発性溶媒で高度に膨潤した多孔性組織を有するゲルは、2方向に延伸しようとしても、高配向の延伸ができず、網状組織の拡大により破断し易く、得られるフィルムは強度が小さく、また形成される孔の孔径分布が大きくなるという欠点があった。一方不揮発性溶媒を揮発性溶剤で抽出した後に乾燥したゲルは、網状組織が収縮緻密化するが、揮発性溶剤の不均一な蒸発によりフィルム原反にそりが発生し易く、また収縮緻密化により、高倍率の延伸ができないという欠点があった。

【0005】これに対し、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)の微多孔膜を製造する方法が種々提案されている(特開昭60-242035号、特開昭61-495132号、特開昭61-195133号、特開昭63-39602号、特開昭63-273651号)。

【0006】しかしながら、上記方法においては、ポリオレフィンの溶液が高濃度になるほど溶液の調製に時間がかかる、溶液の濃度の均一化が困難である、溶液が劣化しやすい等の製造上の問題がある。

【0007】したがって、本発明の目的は、適度な大きさの孔径を有するポリオレフィン微多孔膜を効率的に製造する方法、かかる方法により得られた微多孔膜を用いた電池用セパレーター及びフィルターを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超高分子量成分を含有するポリオレフィンを押出機中で溶解し、そこにこのポリオレフィンの良溶媒を供給することによりポリオレフィンの溶液を調製して、この溶液を押出機のダイよりシート状に押し出した後、冷却してゲル状組成物を形成してこのゲル状組成物を加熱延伸し、しかる後残存する溶媒を除去

すれば、適度な大きさの孔径を有するポリオレフィン微多孔膜を製造することができ、またそのような方法によれば、ポリオレフィンの高濃度溶液の調製に要する時間を従来よりも大幅に短縮することができること、また波及的に経済性が向上することを見出し、本発明に想到した。

【0009】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、(a) 重量平均分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有するポリオレフィンを押出機中で溶解し、(b) 溶解状態の前記ポリオレフィン10~80重量%に対して、前記溶解状態で液状の溶媒(前記ポリオレフィンに対する良溶媒)90~20重量%を前記押出機の途中から供給して溶解混練し、(c) 得られた均一なポリオレフィン溶液をダイからシート状に押し出し、冷却してゲル状シートを形成し、(d) 前記ゲル状シートを加熱延伸し、(e) しかる後残存する前記溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【0010】本発明を以下詳細に説明する。

#### (1) ポリオレフィン

本発明の方法において製造するポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有するポリオレフィンからなる。

【0011】ポリオレフィン中に重量平均分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いが不十分となるので、強度を十分に向上させるのが困難となる。一方、超高分子量成分の含有率の土壌は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成及び延伸が困難となるため好ましくない。なお、上記ポリオレフィンは重量平均分子量 $1 \times 10^6$ 以下の成分を実質的に含有しないのが好ましい。

【0012】また、上記ポリオレフィンの分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は5~300、特に5~50であるのが好ましい。分子量分布が300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。

【0013】上記ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレン(特に高密度ポリエチレン)及びこれらの組成物等が好ましい。

【0014】このポリオレフィンは、上記重量平均分子量及び分子量分布を有していれば、リアクターブレンドによるもの(多段重合ポリオレフィン)であっても、2種以上のポリオレフィンによる組成物であっても、いずれでもよい。

【0015】リアクターブレンドの場合、例えば重量平

均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量成分を1重量%以上含有し、かつ分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300となるように、多段重合することにより製造することができる。多段重合法としては、二段重合により、高分子量部分と低分子量部分とを製造する方法を採用するのが好ましい。

【0016】また2種以上のポリオレフィンによる組成物の場合、前記オレフィンの単独重合体又は共重合体で重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンとを、重量平均分子量/数平均分子量が上記範囲となるように、適量混合することによって得ることができる。

【0017】組成物の場合、ポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィンの含有量は、ポリオレフィン組成物全体を100重量%として、1重量%以上であるのが好ましい。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与するところが不十分である。一方、上限は特に限定的ではない。

【0018】また、ポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィン(重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィン)の重量平均分子量の下限としては、 $1 \times 10^4$ 以上のものが好ましい。重量平均分子量が $1 \times 10^4$ 未満のポリオレフィンを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。したがって重量平均分子量が $1 \times 10^4$ 以上 $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに配合するのが好ましい。

【0019】なお、上述したような超高分子量成分を含有するポリオレフィンには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

#### 【0020】〔2〕製造方法

次に、上述したような超高分子量成分含有ポリオレフィンを用いた本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法について説明する。

【0021】まず、押出機に上述したポリオレフィンを供給し、熔融する。熔融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点+30~100℃が好ましい。ここで融点とは、JIS K 7121に基づいてDSCにより測定した値をいう(以下、同じ)。例えば、ポリエチレンの場合は160~230℃、特に170~200℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は190~270℃、特に190~250℃であるのが好ましい。

【0022】次に、この熔融状態のポリオレフィンに対して、この熔融状態で液状の溶媒(ただし、上述したポリオレフィンに対する良溶媒)を押出機の途中から供給する。上記溶媒としては、例えばノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラ

フィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などを用いることができる。

【0023】上述したような溶媒としては、25℃における粘度が30~500 Cst、特に50~200 Cstであるのが好ましい。25℃における粘度が30 Cst未満では、不均一吐出を生じ、混練が困難であり、一方500 Cstを超えると、後工程での脱溶媒が容易でなくなる。

【0024】ポリオレフィンと溶媒との配合割合は、ポリオレフィンと溶媒との合計を100重量%として、ポリオレフィンが10~80重量%、好ましくは15~70重量%であり、溶媒が90~20重量%、好ましくは85~30重量%である。ポリオレフィンが10重量%未満では、溶媒が90重量%を超えると)、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくシートの成形が困難となる。一方、ポリオレフィンが80重量%を超えると(溶媒が20重量%未満では)、均一な溶液の調製が困難となる。

【0025】なお、上記溶媒は、途中にサイドフィダー等を有する押出機を用いて、押出機の途中から熔融状態のポリオレフィンに供給する必要がある。超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィンと溶媒とを同時に供給すると、粘度差が大き過ぎるために混合ができず、ポリオレフィンと押出機のスクリーとが共回りを起こし溶液を調製できない。

【0026】このようにして熔融状態のポリオレフィンに溶媒を添加し、押出機中で混練することにより、均一な濃度のポリオレフィンの高濃度溶液を短時間で調製することができる。

【0027】次に、このようにして熔融混練したポリオレフィンの加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、または一旦冷却してペレット化した後、再度押出機を介して、ダイス等から押し出して成形する。ダイスとしては、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1~5mmであり、押し出し成形時には140~250℃に加熱される。この際押し出し速度は、通常20~30cm/分乃至5~10m/分である。

【0028】このようにしてダイス等から押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。なお押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1~10好ましくは1~5の引取比で引き取っても良い。引取比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0029】次にこのゲル状組成物を延伸する。延伸は、ゲル状組成物を加熱し、通常のテンター法、ロール

7

法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0030】延伸温度は、ポリオレフィンの融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から融点未満の範囲である。ここで結晶分散温度とは、ASTM D 4065に基づいて溶融粘弾性測定により求めた値をいう（以下、同じ）。例えば、ポリエチレンの場合は90～140℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の溶融により延伸による効果的な分子鎖の配向ができなため好ましくない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、高倍率の延伸ができない。

【0031】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3～30倍、面倍率で10倍以上、好ましくは15～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で空孔率が高く、高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

【0032】得られた延伸形成物は、溶剤で洗浄し残留する溶剤を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィンの溶解に用いた溶剤に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0033】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶剤が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

【0034】以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が0.001～0.5μmで、かつ引張破断強度が500 g/cm<sup>2</sup>以上である。また本発明のポリオレフィン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に0.1～50μmであり、好ましくは2～40μmにすることができる。

【0035】なお、得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等の親水化処理などの表面修飾を施すことができる。

【0036】

8

【作用】本発明においては、超高分子量成分を含有するポリオレフィンを押出機中で溶融し、そこに溶剤を供給することによりポリオレフィンの溶液を調製し、これをダイスよりシート状に押し出し冷却することによりゲル状組成物を形成し、このゲル状組成物を加熱延伸し、しかる後残存する溶剤を除去することによりポリオレフィン微多孔膜を製造している。このような方法により、ポリオレフィン微多孔膜を従来よりも大幅に効率よく製造することが可能である。

【0037】このような効果が得られる理由については、必ずしも明らかではないが、超高分子量成分を含有するポリオレフィン溶液は、その調製に時間がかかる、溶液の濃度の均一化が困難である、溶液が劣化しやすい等の問題があるが、押出機中で溶融した状態の超高分子量成分を含有するポリオレフィンに、溶剤を供給し、さらに混練して溶液を調製することにより、短時間で高濃度のポリエチレンの均一な溶液を調製することができるためであると考えられる。

【0038】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法はつぎの通りである。

(1) 分子量及び分子量分布：ウォーターズ（株）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶剤に0-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0 ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定。

(2) フィルムの厚さ：断面を走査型電子顕微鏡により測定した（単位はμm）。

(3) 平均孔径：窒素吸脱着方式の孔径測定機（日科機（株）製）により測定した（単位はμm）。

(4) 引張破断強度：ASTM D882 に準拠して測定した（単位はkg/cm<sup>2</sup>）。

(5) 透気度：JIS P8117 に準拠して測定した（単位は秒/100cc）。

【0039】実施例1～5

重量平均分子量（Mw）が $2.5 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）17.6重量部と、重量平均分子量（Mw） $3.3 \times 10^5$ のポリエチレン（PE）82.4重量部とを混合したMw/Mn=14.2の原料樹脂（融点135℃、結晶分散温度90℃）と、酸化防止剤として2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT、住友化学工業（株）製）0.125重量部と、テトラキス（メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート）メタン（イルガノックス1010、チバガイギー製）0.25重量部とをドライブレンドし、これを2軸押出機（58mmφ、L/D=42、強混練タイプ）に投入した。またこの2軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン（64℃st/40℃）を樹脂成分の濃度が第1表に示す割合（樹脂成分+流動パラフィン=100重量%）となるように供給し、200rpmで溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶

液を調製した。

【0040】続いて、この押出機の先端に設置されたTダイから190℃で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、第1表に示す条件で延伸製膜した。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥してポリエチレン微多孔膜を得た。

【0041】このポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に示す。またこのポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、及び透気度の測定を行った。結果を第1表にあわせて示す。

#### 【0042】比較例1

実施例1において、樹脂成分（超高分子量ポリエチレン＋ポリエチレン）の濃度が85重量％となるように流動パラフィンを添加した以外は同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造したところ、押出機中でポリオレフィンの均一な溶液とするのが困難であり、シートの成形ができなかった。

#### 【0043】比較例2

実施例1において、樹脂成分（超高分子量ポリエチレン＋ポリエチレン）の濃度が5重量％となるように流動パラフィンを添加した以外は同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造したところ、押出機での吐出が不均一であるとともにダイス出口で、スウェルが大きくシートの成形ができなかった。

#### 【0044】比較例3

重量平均分子量（Mw）が $2.5 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）17.6重量部と、重量平均分子量（Mw） $3.3 \times 10^5$ のポリエチレン（PE）82.4重量部とを混合したMw/Mn=14.2の原料樹脂（融点135℃、結晶分散温度90℃）と、酸化防止剤として2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT、住友化学工業（株）製）0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン（イルガノックス1010、チバガイギー製）0.25重量部とに、流動パラフィン（64℃st/40℃）を樹脂成分の濃度が15重量％（樹脂成分＋流動パラフィン＝100重量％）となるように配合してベッセル型の溶解槽に投入し、高攪拌条件下で100℃から10℃/Hrで180℃まで昇温しながら均一なポリエチレン溶液の調製を試みたところ、10

【0045】続いて、この溶液を押出機に供給し、押出機の先端に設置されたTダイから190℃で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、温度115℃、延伸速度3.5m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して厚さ約25μmのポリエチレン微多孔膜を得た。

【0046】このポリエチレン微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に示す。またこのポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、及び透気度の測定を行った。結果を第1表にあわせて示す。

#### 【0047】比較例4

比較例3において樹脂成分の濃度を30重量％（樹脂成分＋流動パラフィン＝100重量％）となるようにベッセル型の溶解槽に投入し、高攪拌条件下で100℃から10℃/Hrで180℃まで昇温しながらポリエチレン溶液の調製を試みたところ、10時間を要した。しかしながら、上記溶液においてはポリエチレンの濃度が高すぎるため、溶液の粘度が高すぎて、しかも均一なポリエチレン濃度の溶液とすることができなかった。

#### 【0048】

| 第 1 表             |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|
| 組成 (重量部)          | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 |
| 超超高分子量ポリエチレン      | 17.6  | 17.6  | 17.6  |
| ポリエチレン            | 82.4  | 82.4  | 82.4  |
| ポリエチレン溶液の濃度 (重量%) | 30    | 45    | 65    |
| 製造条件              |       |       |       |
| 滞留時間 (分)          | 3     | 3.6   | 4.3   |
| 延伸温度 (℃)          | 120   | 120   | 125   |
| 延伸倍率 (倍)          | 5×5   | 5×5   | 5×5   |
| 物性                |       |       |       |
| 膜厚                | 34    | 37    | 38    |
| 平均孔径              | 0.045 | 0.044 | 0.036 |
| 引張破断強度            | 572   | 1160  | 1290  |
| 透気度               | 330   | 807   | 950   |

#### 【0049】

| 第 1 表 (続き)        |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|
| 組成 (重量部)          | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 3 |
| 超超高分子量ポリエチレン      |       |       |       |
|                   | 17.6  | 17.6  | 17.6  |
| ポリエチレン            | 82.4  | 82.4  | 82.4  |
| ポリエチレン溶液の濃度 (重量%) |       |       |       |
|                   | 14    | 78    | 15    |
| 製造条件              |       |       |       |
| 滞留時間 (分)          | 2     | 4.7   | 10hr  |
| 延伸温度 (℃)          | 120   | 125   | 115   |
| 延伸倍率 (倍)          | 5×5   | 5×5   | 5×5   |
| 物性                |       |       |       |
| 膜厚                | 32    | 42    | 25    |
| 平均孔径              | 0.040 | 0.030 | 0.034 |
| 引張破断強度            | 524   | 1580  | 915   |
| 透気度               | 320   | 1100  | 650   |

【0050】第1表から明らかなように、実施例1乃至5の方法によるポリエチレン微多孔膜は、微多孔を有し、強度及び透気度が良好であった。なお、比較例3の方法によっても、本発明の方法と同様の微多孔膜を得ることができるが、この方法では均一なポリエチレン溶液を調製するのに10時間と長時間を要するものであった。

【0051】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、超高分子量成分を含有するポリオレフィンを押出機中で熔融し、そこに溶媒を供給することによりポリオレフィ

\*ンの溶液を調製し、この溶液をダイスよりシート状に押し出し冷却することによりゲル状組成物を形成し、このゲル状組成物を加熱延伸し、しかる後残存するパラフィンオイルを除去することによりポリオレフィン微多孔膜を製造しているもので、ポリオレフィン微多孔膜を効率よく製造することが可能である。

【0052】このような本発明の方法によるポリオレフィン微多孔膜は、リチウム電池などの電池用セパレータ、電解コンデンサー用隔膜、超精密濾過膜、限外濾過膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種用途に好適である。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭60-163938 (JP, A)  
 特開 平4-261441 (JP, A)  
 特開 平5-94812 (JP, A)  
 特開 平5-156058 (JP, A)  
 特開 平5-25305 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. <sup>7</sup>, DB名)  
 C08J 9/00, 9/26